Laid-Open No. 56-131511

Laid-Open Date: October 15, 1981

Application No. 55-35113

Application Date: March 18, 1980

IPC: A 61 K 7/00

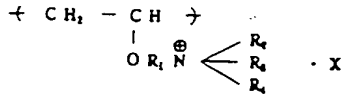
Applicant: The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.

Title of the Invention: Pack product

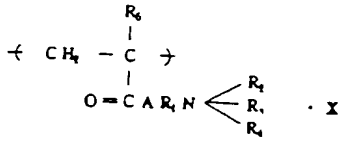
Claim:

A pack product containing a cationized resin having one or more cationic groups selected from the group consisting of cationic groups (a), (b), (c) and (d) represented by formulas

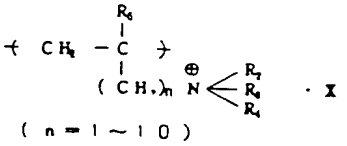
(a)



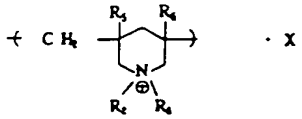
(b)



(c)



(d)



wherein

R_1 represents alkylene or hydroxyalkylene,

R_2 and R_5 each represent hydrogen or alkyl,

R_3 and R_4 each represent alkyl,

X represents inorganic anion, and

A represents amide nitrogen or oxygen

and a glycol as main components.

Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a novel pack product. In a face pack, effects are found that, as a pack product is gradually dried, it stimulates the skin to improve blood circulation of the skin, the skin surface becomes clean by the adsorptive action of the pack product, and so forth. Therefore, it is used as one of beauty products.

Thus, as the pack product, products containing an aqueous viscous liquid such as polyvinyl alcohol, carboxymethyl cellulose, various rubbery materials or the like as a main component and trace amounts of other various components have been ordinarily used.

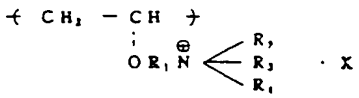
These ordinary pack products are not satisfactory in that the adsorptive action of the pack product is insufficient, that is, the activity of cleaning the skin surface by adsorbing fats or dirty matters adherent to the skin surface is weak.

The present inventors have assiduously conducted investigations, and have consequently found that a pack product containing a cationized resin having a specific cationic group and a glycol as main components satisfactorily clean the skin

surface on the basis of the functional effects as a pack product, above all, the excellent adsorptive action. This finding has led to the completion of the invention.

As the cationized resin in the present invention, there may be mentioned a polyvinyl alcohol resin having a cationic group represented by formula

(a)



wherein

R_1 represents alkylene or hydroxyalkylene,

R_2 represents hydrogen or alkyl,

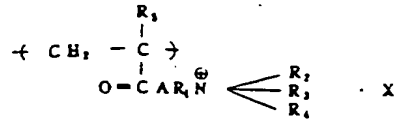
R_3 and R_4 each represent alkyl, and

X represents inorganic anion.

This is obtained by the reaction of a compound having the cationic group and a polyvinyl alcohol resin. Examples of the compound include 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride, 3-chloroethyltrimethylammonium chloride, 3-chloropropyltrimethylammonium chloride, 3-chloro-2-hydroxyethyltrimethylammoniun chloride and 2-chloroethylenediamine, and 3-chloro-2-hydroxydimethylamine.

The cationized resin having the cationic group (b) represented by formula

(b)



wherein

R_1 represents alkylene or hydroxyalkylene,

R_2 and R_5 each represent hydrogen or alkyl,

R_3 and R_4 each represent alkyl,

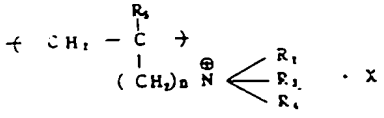
X represents inorganic anion, and

A represents amide nitrogen or oxygen

includes a copolymer obtained by copolymerizing a compound having the cationic group and a vinyl ester, especially, vinyl acetate, and a saponified product of this copolymer. The saponified product of the copolymer is preferable. Examples of the compound having the cationic group include N-acrylamidotrimethylammonium chloride, N-acrylamidoethyltrimethylammonium chloride, N-acrylamidopropyltrimethylammonium chloride, 2-acryloxyethyltrimethylammonium chloride, 2-methacryloxyethyltrimethylammonium chloride, 2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyltrimethylammonium chloride, N-methyldimethylaminoacrylamide, and diethylaminoethyl methacrylate.

The cationized resin having the cationic group (c) represented by formula

(C)



wherein

R_2 and R_5 each represent hydrogen or alkyl,

R_3 and R_4 each represent alkyl,

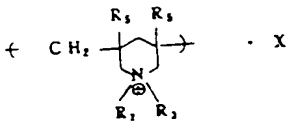
X represents inorganic anion, and

n represents 1 to 10

includes a copolymer obtained by copolymerizing a compound having the cationic group and a vinyl ester, especially, vinyl acetate, and a saponified product of this copolymer. The saponified product of the copolymer is preferable. Examples of the compound having the cationic group include allyltrimethylammonium chloride, methacryltrimethylammonium chloride, 3-butenetrimethylammonium chloride, dimethylallylamine, and dimethylmetacrylamine.

The cationized resin having the cationic group (d) represented by formula

(d)



wherein

R_2 and R_5 each represent hydrogen or alkyl,

R_3 represents alkyl, and

X represents inorganic anion

includes a copolymer obtained by copolymerizing a compound having the cationic group and a vinyl ester, especially vinyl acetate, and a saponified product of this copolymer. The

saponified product of the copolymer is preferable. Examples of the compound having the cationic group includes dimethyldiallylammonium chloride, diethyldiallylammonium chloride, ethyldiallylamine, and methyldiallylamine.

Further, when the above-described compound and the above-described vinyl ester are copolymerized, a small amount of a copolymerizable monomer can be used in combination, besides the vinyl ester.

Among the cationized resins in the invention, namely the cationized resins having the cationic groups represented by formulas (a), (b), (c) and (d), the cationized resin having the cationic group represented by formula (a) is obtained by the addition reaction of the above-described compound having the cationic group and the polyvinyl alcohol resin. This reaction requires severe conditions, and the amount of the cationic group to be introduced is limited and small. Meanwhile, the cationized resins having the cationic groups represented by formulas (b), (c) and (d) are, as described above, the copolymers of the vinyl ester, especially, vinyl acetate and the compounds having the cationic groups and the saponified products of the copolymers. Accordingly, those having large amounts of the cationic groups can easily be obtained. Therefore, the cationized resins having the cationic groups represented by formulas (b), (c) and (d) are preferable to the cationized resin having the cationic group represented by formula (a), and the

use thereof is desirable.

With respect to the cationized resin used in the present invention, an appropriate amount of the cationic group is between 0.1 and 30 mol%. It is advisable that the cationized resin in the pack product is used in an appropriate amount as required in consideration of a relation of the amount of the cationic group in the pack product and the effect of cleaning the skin based on the absorptive action.

The glycol is indispensable for making smooth the contact with the skin by imparting a plasticity to the pack product, and it is used in an amount of from 20 to 200 parts by weight per 100 parts by weight of the cationized resin.

Examples of the glycol include ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, glycerin, and polyethylene glycol.

The pack product in the present invention is obtained by incorporating an appropriate amount of alcohol for shortening a drying time, cellulose derivatives for providing an appropriate viscosity and offsetting a peelability with the skin, and also a flavor, a disinfectant, a skin nutrient, a filler and the like in appropriate amounts and adding water to provide a viscosity suitable for use.

The present invention is illustrated specifically by referring to the following Examples. In Examples, "parts" are on the weight basis unless otherwise indicated.

Example 1

A pack product was obtained according to the following formulation using a cationized resin-a, a reaction product of 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride and polyvinyl alcohol (average polymerization degree 1,800, saponification degree 98 mol%), having a cationization degree of 3 mol% (mol%, an amount of a cationic group in the cationized resin).

cationized resin-a	5 parts
hydroxyethyl cellulose	5
glycerin	5
alcohol	5
flavor and antiseptic	suitable amounts

An appropriate amount of purified water was added to adjust a total amount to 100 parts. When the skin was packed with this pack product, it became glossy.

Example 2

A pack product was obtained according to the following formulation using a cationized resin-b, a saponified product (saponification degree 87 mol%) of a copolymer of allyltrimethylammonium chloride and vinyl acetate, having a cationization degree of 1 mol%.

cationized resin-b	15 parts
polyethylene glycol (#1500)	4
water-soluble lanoline	1

alcohol	10
flavor and antiseptic	suitable amounts

An appropriate amount of purified water was added to adjust a total amount to 100 parts. When the skin was packed with this pack product, it became glossy.

Example 3

A pack product was obtained according to the following formulation using a cationized resin-c, a saponified product (saponification degree 89 mol%) of a copolymer of N-acrylamidopropyl-3-trimethylammonium chloride and vinyl acetate having a cationization degree of 5 mol%.

cationized resin-c	5 parts
hydroxypropyl cellulose	5
propylene glycol	5
alcohol	5
flavor and antiseptic	suitable amounts

An appropriate amount of purified water was added to adjust a total amount to 100 parts. When the skin was packed with this pack product, it became glossy.

Example 4

A pack product was obtained according to the following formulation using a cationized resin-d, a copolymer of dimethyldiallylammonium chloride and vinyl acetate having a cationization degree of 4 mol%.

cationized resin-d	5 parts

hydroxypropyl cellulose	5
glycerin	4
alcohol	5
water-soluble vitamin A	0.1
flavor and antiseptic	suitable amounts

An appropriate amount of purified water was added to adjust a total amount to 100 parts. When the skin was packed with this pack product, it became glossy.

Example 5

A pack product was obtained according to the following formulation using a cationized resin-e, a saponified product (saponification degree 85 mol%) of a copolymer of allyltrimethylammonium chloride, N-acrylamidoethyltrimethylammonium chloride and vinyl acetate having a cationization degree of 2.5 mol%.

cationized resin-e	15 parts
titanium white	1
bentonite	1.5
zinc oxide	7
glycerin	5
alcohol	10
flavor and antiseptic	suitable amounts

An appropriate amount of purified water was added to adjust a total amount to 100 parts. When the skin was packed with this pack product, it became glossy.

Control Example

A pack product was obtained in the same manner as in Example 1 except that polyvinyl alcohol was used instead of the cationized resin. When the skin was packed with this pack product, the gloss of the skin was inferior to that provided with the pack product of Example 1.

Procedural Amendment

January 26, 1981

To: Shimada Haruki, Director-General, Patent Office

1. Designation of Case

Japanese Patent Application No. 55-35113

2. Title of the Invention

Pack Product

3. Person Who Makes an Amendment

Relationship to Case: Applicant

Address: 9-6, Nozaki-cho, Kita-ku, Osaka

Name: The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.

Representative: Noda Katsuya

4. Object of an Amendment

Detailed Description of the Invention in the Specification

5. Contents of an Amendment

After "..... chloride," in line 6 on page 5 of the Specification, "3-acrylamido-3-methylbutyltrimethylammonium chloride," is inserted.

⑲ 日本国特許庁 (JP)　　⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)　　昭56—131511

⑤Int. Cl.³　識別記号　庁内整理番号
A 61 K 7/00　7432—4C

⑬公開 昭和56年(1981)10月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭パック剤

⑳特願 昭55—35113
㉒出願 昭55(1980) 3 月18日

㉑発明者 森本五良
芦屋市船戸町 7 —10
㉑発明者 松代敬三
芦屋市山芦屋町65— 8
㉑出願人 日本合成化学工業株式会社
大阪市北区野崎町 9 番 6 号

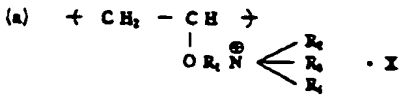
明　細　書

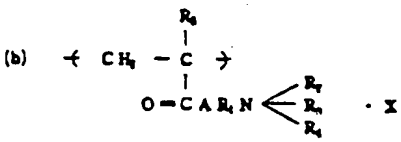
1 発明の名称

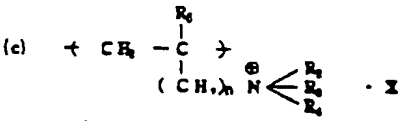
パック剤

2 特許請求の範囲

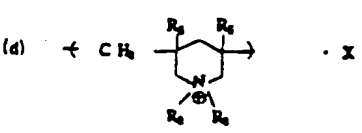
下記一般式

(a) 

(b) 

(c) 

(n=1～10)

(d) 

(但し式中R_1はアルキレン又はヒドロキシアルキレン、R_2とR_3は水素又はアルキル、R_4とR_5はアルキル、Xは無機アニオン、Aはアミド窒素又は酸素を表わす)で表わされるカチオン基の群(a)、(b)、(c)、(d)から選ばれた1種又は2種以上のカチオン基を含むカチオン化樹脂とグリコール類とを主剤としてなるパック剤。

3 発明の詳細な説明

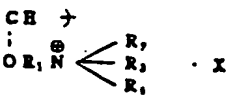
本発明は新規なパック剤に関する。フエースパックはパック剤が次第に乾燥するにともない、皮膚に刺激を与え皮膚の血行がよくなるとか、パック剤の吸着作用により皮膚表面が清潔になる等の効果が認められ美容料のひとつとして使用されているものである。

しかしてかかるパック剤としては、通常ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルローズ、各種のゴム質などの水性粘調液を主剤として、これに種々の微量成分を配合したものが用いられている。

これら従来のパック剤はパック剤の吸着作用が不充分である、即ち皮膚表面に付着している皮脂や不純物を吸着し、皮膚表面を清掃するという働きが弱いものであって、パック剤としては満足しうるものではない。

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定のカチオン基を含有するカチオン化樹脂とグリコール類とを主剤とするパック剤が、前記したパック剤としての作用効果なかんずく優れた吸着作用にもとづき、皮膚表面を充分に清浄するものであることを見い出し、本発明にいたった。

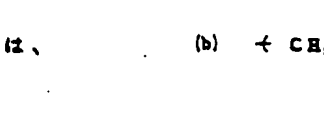
本発明におけるカチオン化樹脂としては、

一般式 (a) 

（但し式中R_1はアルキレン又はヒドロキシアルキレン、R_2は水素又はアルキル、R_3とR_4はアルキル、Xは無機アニオンを表わす）で表わされるカチオン基を含むポリビニルアルコール系樹脂があり、これは該カチオン基を有する化合物とポリビニルアルコール系樹脂との反応によって得られる。

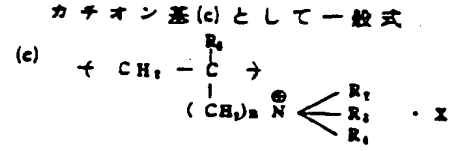
化合物を例示すると、3－クロロ－2－ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3－クロロエチルトリメチルアンモニウムクロライド、3－クロロプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3－クロロ－2－ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2－クロロエチレンジアミン、3－クロロ－2－ヒドロキシジメチルアミンなどがあげられる。

カチオン基(b)として一般式

(b) 

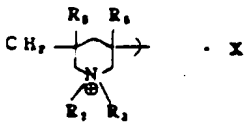
（但し式中R_1はアルキレン又はヒドロキシアルキレン、R_2とR_3は水素又はアルキル、R_4とR_5はアルキル、Xは無機アニオン、Aはアミド置換又は置換を表わす）で表わされるカチオン基を有するカチオン化樹脂は、該カチオン基を有する化合物とビニルエステルなかんずく酢酸ビニルとを共重合した共重合体、及び該共重合体のケン化物があげられ好ましくは該共重合体ケン化物である。該カチオン基を有する化合物としては、N－アクリルアミドトリメチルアンモニウムクロライド、N－アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N－アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、2－アクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2－メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2－ヒドロキシ－3－メタクロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、N－メチルジメチルアミノアクリルアミド、ジエチルアミノエチルメタクリレートなどがあげられる。

カチオン基(c)として一般式

(c) 

（但し式中R_6とR_7は水素又はアルキル、R_8とR_9はアルキル、Xは無機アニオン、n＝1～10を表わす）で表わされるカチオン基を有するカチオン化樹脂は、該カチオン基を有する化合物とビニルエステルなかんずく酢酸ビニルとを共重合した共重合体、及び該共重合体のケン化物があげられるが、好ましくは該共重合体ケン化物である。該カチオン基を有する化合物としては、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、3－ブテントリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアミン、ジメチルメタアクリルアミンなどがあげられる。

カチオン基(d)として一般式

(d) 

（但し式中R_8とR_9は水素又はアルキル、R_{10}はアルキル、Xは無機アニオンを表わす）で表わされるカチオン基を有するカチオン化樹脂は、該カチオン基を有する化合物とビニルエステルなかんずく酢酸ビニルとを共重合した共重合体、及び該共重合体のケン化物があげられるが、好ましくは該

重合体ケン化物である。該カチオン基を有する化合物としては、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、ジエチルジアリルアンモニウムクロライド、エチルジアリルアミン、メチルジアリルアミンなどがあげられる。

また前記化合物とビニルエステルとを共重合する際に、ビニルエステルのほかに他の共重合性単量体を少量併用しうる。

本発明におけるカチオン化樹脂、即ち一般式(a)、(b)、(c)、(d)で表わされるカチオン基を含むカチオン化樹脂のなかで、一般式(a)で表わされるカチオン基を含むカチオン化樹脂は、前記のようなカチオン基を有する化合物とポリビニルアルコール系樹脂との付加反応によって得られるものであってこの反応は苛酷な条件を必要とし、導入されるカチオン基量も限度があり且つ少ない。これに対して一般式(b)、(c)、(d)で表わされるカチオン基を含むカチオン化樹脂は、前記した如くビニルエステルなかんずく酢酸ビニルと該カチオン基含有化合物との共重合体及び該共重合体のケン化物であるから、容易にしかも導入されるカチオン基量も多いものが得られる。従って一般式(a)で表わされるカチオン基含有カチオン化樹脂よりも一般式(b)、(c)、(d)で表わされるカチオン基含有カチオン化樹脂の方が好適であって、その使用が望まれる。

本発明において用いるカチオン化樹脂はカチオン基含量が0.1～30モル%の範囲のものが適当であり、パック剤中のカチオン化樹脂の配合量は、前記カチオン基含量と吸着作用にもとづく皮膚清浄効果との関係を考慮して適宜適量を用いることが望ましい。

グリコール類は、パック剤に可塑性を付与し、皮膚との接触をなめらかにするために不可欠なものであり、カチオン化樹脂100重量部に対して20～200重量部の範囲で用いる。

該グリコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコールなどがあげられる。

本発明におけるパック剤は、乾燥時間を短縮するための適量のアルコール、適度の粘性と皮膚との剥離性を補なうためのセルロース誘導体、その他香料、殺菌剤、皮膚栄養剤、顔料等を適量配合し、さらに水を加えて使用に適した粘度に調製して得られる。

次に実施例によって本発明を具体的に説明する。尚例中「部」とあるのは特にことわりのない限り重量基準である。

実施例1

3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドとポリビニルアルコール（平均重合度1800、ケン化度98モル%）との反応物であるカチオン化度（カチオン化樹脂中のカチオン基量のモル%表示）3モル%のカチオン化樹脂-aを用い、以下のような配合でパック剤を得た。

カチオン化樹脂-a	5部
ヒドロキシエチルセルローズ	5
グリセリン	5
アルコール	5
香料、防腐剤	適量

精製水を適量加えて全量を100部とした。このパック剤を用いてパックしたところ、皮膚はつやつかになった。

実施例2

アリルトリメチルアンモニウムクロライドと酢酸ビニルとの共重合体ケン化物（ケン化度87モル%）であるカチオン化度1モル%のカチオン化樹脂-bを用い、以下のような配合でパック剤を得た。

カチオン化樹脂-b	15部
ポリエチレングリコール(#1500)	4
水溶性ラノリン	1
アルコール	10
香料、防腐剤	適量

精製水を適量加えて全量を100部とした。このパック剤を用いてパックしたところ、皮膚はつやつかになった。

実施例3

N－アクリルアミドプロピル－3－トリメチルアンモニウムクロライドと酢酸ビニルとの共重合体ケン化物（ケン化度89モル%）であるカチオン化度5モル%のカチオン化樹脂－cを用い、以下のような配合でパック剤を　た。

カチオン化樹脂－c	5 部
ヒドロキシプロピルセルローズ	5
プロピレングリコール	5
アルコール	5
香料、防腐剤	適 量

精製水を適量加えて全量を100部とした。このパック剤を用いてパックしたところ、皮膚はつややかになった。

実施例4

ジメチルジアリルアンモニウムクロライドと酢酸ビニルとの共重合体であるカチオン化度4モル%のカチオン化樹脂－dを用い、以下のような配合でパック剤を得た。

カチオン化樹脂－d	5 部
ヒドロキシプロピルセルローズ	5
グリセリン	4
アルコール	5
水溶性ビタミンA	0.1
香料、防腐剤	適 量

精製水を適量加えて全量を100部とした。このパック剤を用いてパックしたところ、皮膚はつややかになった。

実施例5

アリルトリメチルアンモニウムクロライドとN－アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライドと酢酸ビニルとの共重合体ケン化物（ケン化度85モル%）であるカチオン化度2.5モル%のカチオン化樹脂－eを用い、以下のような配合でパック剤を得た。

カチオン化樹脂－e	15 部
チタンホワイト	1
ベントナイト	1.5
酸化亜鉛	7
グリセリン	5
アルコール	10
香料、防腐剤	適 量

精製水を適量加えて全量を100部とした。このパック剤を用いてパックしたところ、皮膚はつややかになった。

対照例

実施例1においてカチオン化樹脂に替えて、ポリビニルアルコールを用いたほかは同様にしてパック剤を得た。このパック剤にてパックしたところ、皮膚のつややかさは実施例のパック剤より劣るものであった。

手　続　補　正　書

昭和56年1月26日

特許庁長官　島　田　春　樹　殿

1．事件の表示

昭和55年特許願第35113号

2．発明の名称

パック剤

3．補正をする者

事件との関係　特許出願人

住　所　大阪市北区野崎町9番6号

名　称　(410) 日本合成化学工業株式会社

代表者　野　田　服　哉

4．補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

明細書第5頁第6行目の「----クロライド、」の次に「3-アクリルアミド-3-メチルブチルトリメチルアンモニウムクロライド、」を挿入する。